



TITLE:

特異な構造をもつ有機分子の電子的性質

AUTHOR(S):

村田, 靖次郎

CITATION:

村田, 靖次郎. 特異な構造をもつ有機分子の電子的性質. 京都大学化学研究所スーパーコンピュータシステム研究成果報告書 2017, 2016: 1-1

ISSUE DATE:

2017-03

URL:

<http://hdl.handle.net/2433/227934>

RIGHT:

特異な構造をもつ有機分子の電子的性質

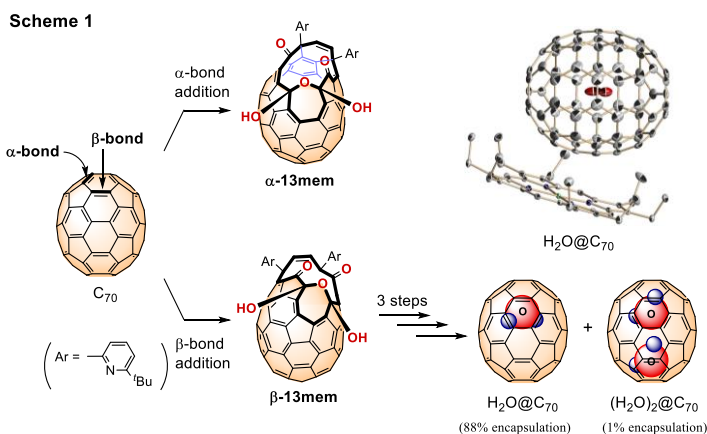
Electronic Properties of Organic Molecules with Novel Structure

京都大学化学研究所 物質創製化学研究系 構造有機化学領域 村田靖次郎

研究成果概要

当研究室ではフラーレンの炭素骨格の変換反応を機軸として、水分子を内包した C_{60} の有機化学的な合成法を開発した¹。一方、 C_{60} より大きな内部空間をもつ C_{70} に関する研究は大きく遅れを取っている。そこで本研究では、 C_{70} の大きな内部空間に二つの水分子を内包させたフラーレン C_{70} の合成ルートの開発に取り組んだ (Scheme 1)。

C_{70} 骨格の中で最も反応性の高い α 結合に対する構造修飾により、三段階の反応で得られた開口体 **α -13mem** は、高温高压条件下においても水分子を効率的に内部に導入できなかった。それとは対照的に、 β 結合に対する構造修飾により開口部を構築した **β -13mem** では、高压条件下において水分子の導入



が効率的に進行し、水一分子の内包体(88%)に加え、二分子内包体(1%)を生成することがわかった。この結果は、二種類の C_{70} 開口体(**α -13mem** および **β -13mem**)の開口部サイズが異なることを示唆している。そこで、モデル反応としてアルゴン原子の挿入に関する DFT 計算 (M06-2X/6-31G*)を実施したところ、 **β -13mem** ($\Delta E^\ddagger = 43.8$ kcal/mol) の方が **α -13mem** ($\Delta E^\ddagger = 48.7$ kcal/mol) と比較して活性化エネルギーが低く ($\Delta\Delta E^\ddagger = 4.9$ kcal/mol), **β -13mem** の開口部がより大きいことが示された。また、開口部を閉じることによって得られた $H_2O@C_{70}$ ならびに $(H_2O)_2@C_{70}$ の 1H NMR の化学シフトを比較すると、 $(H_2O)_2@C_{70}$ の骨格内部の水分子が 1.87 ppm 低磁場側にシフトしていることがわかった。これは内包された二つの水分子は C_{70} ケージ内部で水素結合を形成していることを示す結果である。理論計算により内包された水分子のケミカルシフト値を計算した結果 (GIAO-B3LYP/6-311G**// ONIOM (MP2/6-311++G** : M06-2X/6-31G*)), 水素結合をもつ水二量体は水単分子と比較して 1.61 ppm 低磁場側にシフトすることが再現されたことから、 C_{70} 骨格内部における水素結合の形成が明らかとなった。

1. Kurotobi, K.; Murata, Y. *Science*, **2011**, 333, 613.

発表論文(謝辞なし):

1. Zhang, R.; Murata, M.; Aharen, T.; Wakamiya, A.; Shimoaka, T.; Hasegawa, T.; Murata, Y. *Nat. Chem.* **2016**, 8, 435.